

## • 研究论文 •

## *N*-(2,4-二硝基苯基)-*N'*-取代苯腙衍生物对阴离子识别研究

聂 丽<sup>\*,a,b</sup> 胡 蕾<sup>a</sup> 傅绪成<sup>a</sup> 江云宝<sup>b</sup><sup>(a)</sup> 皖西学院化学系 六安 237012)<sup>(b)</sup> 厦门大学化学系 现代分析科学教育部重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 合成了 4 种 *N*-(2,4-二硝基苯基)-*N'*-取代苯腙类阴离子结合受体(**1**~**4**, 取代基 R=H, *o*-OCH<sub>3</sub>, *o*-Cl, *o*-OH), 应用紫外吸收光谱方法研究了其与阴离子的相互作用, 以及考察 *N'*-苯环取代基对受体分子之阴离子亲合力和选择性的影响. 实验显示: 乙腈中 F<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 等阴离子使受体分子吸收光谱红移, 溶液由黄色转变为红色, 其中受体分子 **2** 对 F<sup>-</sup> 表现出高选择性的灵敏响应. 实验表明受体-阴离子间形成了氢键型超分子配合物, Job 作图法给出了受体分子与阴离子的 1:1 结合计量比, <sup>1</sup>H NMR 滴定为受体分子与阴离子间的氢键作用本质提供了直接证据.

**关键词** *N*-(2,4-二硝基苯基)-*N'*-苯腙; 阴离子识别; 氢键作用

## Synthesis of *N*-(2,4-Dinitrophenyl)-*N'*-(substituted-phenyl)hydrazones and Their Anion Sensing

Nie, Li<sup>\*,a,b</sup> Hu, Lei<sup>a</sup> Fu, Xucheng<sup>a</sup> Jiang, Yunbao<sup>b</sup><sup>(a)</sup> Department of Chemistry, Wanxi College, Lu'an 237012)<sup>(b)</sup> Department of Chemistry and the MOE Key Laboratory of Analytical Sciences, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Four *N*-(2,4-dinitrophenyl)-*N'*-(substituted-phenyl)hydrazones (substituent R=H, *o*-OCH<sub>3</sub>, *o*-Cl and *o*-OH) were synthesized as absorption spectral chemosensors for receptors. The binding properties of these receptors with anions such as F<sup>-</sup> and AcO<sup>-</sup> in CH<sub>3</sub>CN were investigated by UV-visible absorption spectroscopy. Results showed that a distinct color change occurred from yellow to light yellow upon addition of F<sup>-</sup> and AcO<sup>-</sup>. Substituent was found to exert influence on the spectral response sensitivity and selectivity, with receptor **2** bearing an *o*-OCH<sub>3</sub> substituent showing the highest selectivity and good sensitivity for F<sup>-</sup>. Job plots indicated a 1:1 anion binding stoichiometry of the receptors, for which a hydrogen bonding interaction was identified from the <sup>1</sup>H NMR titrations and the effect of competitive solvent MeOH on anion binding. As a distinct solution color change occurs it is possible to detect anions such as fluoride by naked eyes.

**Keywords** *N*-(2,4-dinitrophenyl)-*N'*-phenylhydrazone; anion sensing; hydrogen bonding

分子识别是生物体的基本特征, 并且在生命过程中发挥中心作用. 实际上, 生物体系中 DNA 是一类聚阴离子、大多数酶和辅酶亦为阴离子. 因此, 设计合成具有阴离子选择识别功能的受体分子近年来备受关注<sup>[1~4]</sup>. 受体与阴离子间的相互作用常有氢键、静电作用和路易

斯酸中心阴离子配位作用等<sup>[5,6]</sup>, 其中氢键作用是阴离子识别中最为重要的作用方式之一. 因此, 引入可与目标阴离子形成互补氢键的识别基团是受体分子设计的重要途径, 常见氢键结合基团如胺、酰胺、(硫)脲、胍、吡咯、酚羟基和酰胺等<sup>[7~11]</sup>.

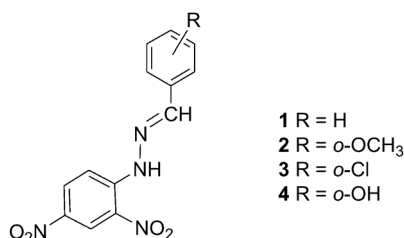
\* E-mail: nieli@wxc.edu.cn

Received December 23, 2009; revised May 7, 2010; accepted August 16, 2010.

国家自然科学基金(No. 20907035)、安徽省教育厅教研项目(No. 2008jyxm543)资助项目.

光化学传感因其高灵敏度和设备简单而被广泛应用于分子识别研究. 其中基于光度变化的传感体系更可实现裸眼检测<sup>[1]</sup>. 目前可用于阴离子传感的相关体系尚不多见. 偶氮衍生物是一类有效且成熟的生色团, 是实现阴离子裸眼检测的理想的光度信号报告基团<sup>[12~14]</sup>.

苯腙衍生物因其多种配位形式, 多用于金属离子检测<sup>[15]</sup>, 但作为阴离子生色受体并不多见<sup>[16,17]</sup>. 最近我们在前期工作基础上<sup>[18~20]</sup>将硝基引入苯腙之苯环之一, 得到 2,4-二硝基苯腙作为生色体(1~4, 图式 1), 期望建立新型的裸眼识别阴离子体系. 研究发现, 该类受体与氟离子、醋酸根离子间可发生显色反应: 乙腈中阴离子导致溶液由黄色变为红色, 吸收光谱显著红移. 改变另一苯环上取代基的推拉电子能力, 可以调节受体分子对阴离子光度响应灵敏度和选择性, 其中受体分子 2 对 F<sup>-</sup> 具有高灵敏、高选择性的光度响应.



Scheme 1 Structure of the synthesized receptors 1~4

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

X-4 型显微熔点仪(温度计未校正), Varian Cary 300 紫外-可见吸收光谱仪(1-cm 石英液池); Bruker AV300 MHz 核磁共振波谱仪 (DMSO-*d*<sub>6</sub>, TMS 内标). 元素分析使用 Flash EA 1112 型元素分析仪测定.

所用试剂均为分析纯. 乙腈使用前重蒸馏, 并经光谱检验无杂质. 四丁基氟化铵为 Acros 产品; 其它阴离子四丁基铵盐, 由相应的酸与四丁基氢氧化铵溶液反应制备. 光谱测绘中阴离子受体分子浓度恒定为  $1.0 \times 10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>.

### 1.2 合成与表征

往 5 mmol 2,4-二硝基苯腙中缓慢滴加 4 mL 浓硫酸使之完全溶解, 续于该溶液中分别加入等物质的量苯甲醛、2-甲氧基苯甲醛、2-氯苯甲醛的乙醇和 2-羟基苯甲醛溶液(5 mmol 醛+10 mL 95%乙醇), 立即有橙色产物析出, 室温搅拌 1 h 后, 过滤、水洗至中性, 50%乙醇洗涤纯化得纯品, 经 IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 和元素分析表征化合物结构.

**化合物 1:** 产率 89%; m.p.: 238~239 °C; <sup>1</sup>H NMR

(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 11.66 (s, 1H, NH), 8.86 (d, *J*=2.8 Hz, 1H, ArH), 8.71 (s, 1H, ArH), 8.39 (d, *J*=2.8 Hz, 2H, ArH), 8.36 (d, *J*=2.8 Hz, 1H, ArH), 8.12 (s, 1H, CH), 7.79~7.81 (m, 1H, ArH), 7.48~7.50 (m, 2H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 149.91, 145.01, 137.74, 134.34, 130.96, 130.15, 129.38, 127.84, 123.34, 122.75, 117.26; IR (KBr) ν: 3288 (N-H), 3098 (Ar-H), 1616 (C=N), 1510 (N-O), 1333 (N-O), 1138 (N-N) cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C 54.55, H 3.52, N 19.57, O 22.36; found C 54.71, H 3.68, N 19.51, O 22.35.

**化合物 2:** 产率 88%; m.p.: 246~247 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 11.76 (s, 1H, NH), 9.00 (s, 1H, ArH), 8.85 (d, *J*=2.8 Hz, 1H, ArH), 8.37 (d, *J*=2.4 Hz, 1H, ArH), 8.34 (d, *J*=2.4 Hz, 1H, ArH), 8.10 (s, 1H, CH), 7.95~7.97 (m, 1H, ArH), 7.44~7.48 (m, 2H, ArH), 3.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 158.66, 153.06, 145.54, 137.54, 132.54, 130.05, 126.49, 123.36, 122.58, 121.34, 120.27, 117.26, 112.65, 56.42; IR (KBr) ν: 3297 (N-H), 3316 (Ar-H), 1622 (C=N), 1516 (N-O), 1333 (N-O), 1255 (C-O-C), 1122 (N-N) cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>: C 53.17, H 3.82, N 17.72, O 25.29; found C 53.00, H 3.87, N 17.68, O 25.36.

**化合物 3:** 产率 88%; m.p.: 209~210 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 11.95 (s, 1H, NH), 9.11 (s, 1H, ArH), 8.87 (d, *J*=2.8 Hz, 1H, ArH), 8.40 (d, *J*=2.8 Hz, 1H, ArH), 8.37 (d, *J*=2.8 Hz, 1H, ArH), 8.15 (s, 1H, CH), 7.54~7.57 (m, 1H, ArH), 7.43~7.50 (m, 2H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 145.52, 144.84, 138.11, 133.86, 132.21, 131.76, 130.51, 130.12, 128.06, 127.88, 123.20, 117.46, 110.55; IR (KBr) ν: 3290 (N-H), 3087 (Ar-H), 1616 (C=N), 1510 (N-H), 1333 (N-O), 1138 (N-N), 570 (C-Cl) cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl: C 48.69, H 2.83, N 17.47, O 19.96; found C 49.00, H 2.81, N 17.78, O 19.98.

**化合物 4:** 产率 87%; m.p.: 290~291 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 400 MHz) δ: 11.62 (s, 1H, NH), 10.00 (s, 1H, OH), 8.98 (d, *J*=2.4 Hz, 1H, ArH), 8.86 (s, 1H, ArH), 8.35 (d, *J*=2.4 Hz, 1H, ArH), 8.33 (d, *J*=2.4 Hz, 1H, ArH), 7.98 (s, 1H, CH), 7.71~7.74 (m, 1H, ArH), 7.25~7.29 (m, 2H, ArH); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz) δ: 157.40, 147.48, 144.80, 137.16, 132.31, 130.12, 129.83, 127.32, 123.38, 120.50, 120.00, 117.05, 116.88; IR (KBr) ν: 3441 (OH), 3270 (N-H), 3104 (Ar-H), 1622 (C=N), 1516 (N-O), 1339 (N-O), 1268 (Ar-O 伸缩振动), 1138 (N-N), 610 (Ar-O 弯曲振动) cm<sup>-1</sup>. Anal. calcd for

$C_{13}H_{10}N_4O_5$ : C 51.66, H 3.33, N 18.54, O 26.47; found C 51.96, H 3.61, N 18.35, O 26.50.

### 1.3 紫外可见(UV-Vis)光谱滴定

分别移取 1 mL 受体(**1**~**4**)的乙腈溶液( $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )于一系列 10 mL 容量瓶中, 分别加入不同体积的阴离子( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $ClO_4^-$  和  $HSO_4^-$  等)的四丁基铵盐乙腈溶液( $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 用乙腈稀释至刻度, 混合均匀后静置过夜, 得到四组受体浓度恒定( $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 阴离子浓度不同的溶液. 于  $25^\circ\text{C}$  测其紫外-可见吸收光谱( $CH_3CN$  作参比).

## 2 结果与讨论

### 2.1 阴离子诱导受体分子吸收光谱

图 1a 和 1b 分别为乙腈中受体分子 **2** 及其在氟离子存在时的吸收光谱. 受体 **2** 的最大吸收峰位于 388 nm,

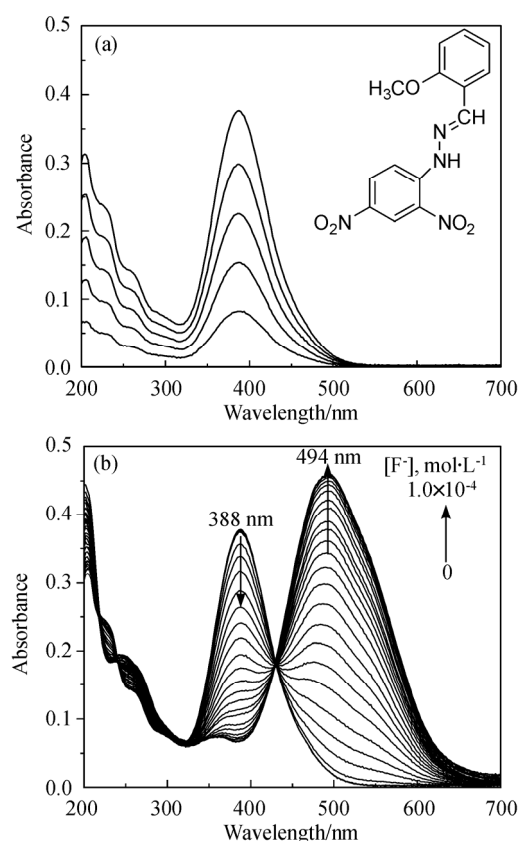


图 1 乙腈中 **2** 的吸收光谱(a)和  $F^-$  存在时 **2** 的吸收光谱变化轨迹(b)

**Figure 1** Absorption spectra of **2** in acetonitrile of increasing concentration (a) and trace of absorption spectrum of **2** in acetonitrile at a given concentration in the presence of 0 to 10 equivalent of fluoride (b)

$[2] = 2.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (a);  $[2] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[F^-] = 0 \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $F^-$  existed in  $n\text{-Bu}_4N^+F^-$  (b)

为分子内电荷转移(CT)吸收<sup>[21]</sup>. 在  $2.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  间受体分子吸光度与浓度呈现良好的线性关系(相关系数  $R = 0.9999$ ), 摩尔吸光系数为  $3.7 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 加入氟离子(四丁基铵盐)后, 388 nm 处吸收度随  $F^-$  浓度增大逐渐降低, 且于 494 nm 处出现新的强吸收峰, 240, 430 nm 处观察到两个等吸收点(图 1b); 此时, 溶液由黄色转变为紫红色.  $CH_3COO^-$  引入 **2** 的乙腈中, 吸收光谱发生类似变化, 但远弱于  $F^-$  的作用(图 2);  $HSO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$  等其它离子引入时, **2** 的吸收光几乎不变化(图 3). 可见, 受体 **2** 对阴离子的光度响应灵敏顺序为:  $F^- > CH_3COO^- \gg HSO_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-$ , 显示出对  $F^-$  最高的响应选择性; 比色反应亦支持了这一结果(图 4).

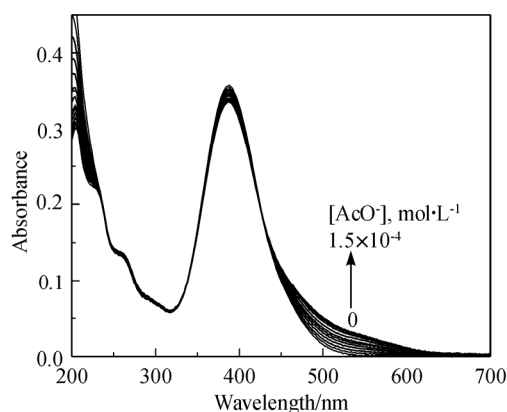


图 2 乙腈中  $CH_3COO^-$  存在时 **2** 的吸收光谱

**Figure 2** Absorption spectra of **2** in acetonitrile in the presence of  $CH_3COO^-$ .  $[2] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[CH_3COO^-] = 0 \sim 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $CH_3COO^-$  existed in its  $Bu_4N^+$  salt.

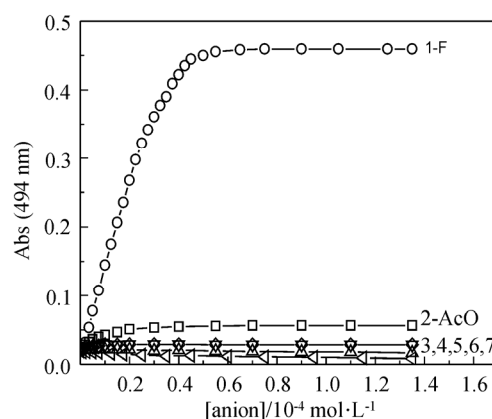


图 3 受体 **2** 之 494 nm 处吸光度随阴离子浓度变化曲线

**Figure 3** Plot of absorbance of **2** at 494 nm in acetonitrile versus anion concentration.  $[2] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Anions are 1- $F^-$ , 2- $CH_3COO^-$ , 3- $HSO_4^-$ , 4- $ClO_4^-$ , 5- $Cl^-$ , 6- $Br^-$ , and 7- $I^-$ , respectively

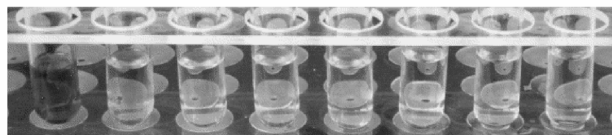


图4 50倍量阴离子存在时2的乙腈溶液颜色

Figure 4 Color of **2** ( $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) in acetonitrile in the presence of 50 equivalent of anion

From left to right:  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , blank

为比较 **1**~**4** 对阴离子的光谱响应. 图5为  $\text{F}^-$  存在时四种受体分子的吸收光谱变化轨迹. 实验发现, 四种受体分子的吸收光谱类似; 但取代基不同, 最大吸收峰位置略有差异,  $\text{F}^-$  诱导受体分子吸收光谱红移程度也有较大不同:  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{1})$  378→488 nm,  $\Delta\lambda=110$  nm;  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{2})$  388→494 nm,  $\Delta\lambda=106$  nm;  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{3})$  378→502 nm,  $\Delta\lambda=124$  nm;  $\lambda_{\text{max}}(\mathbf{4})$  384→494 nm,  $\Delta\lambda=110$  nm. 可见: 取代基为吸电子 *o*-Cl 时有利于分子内电荷转移, 阴离子结合后, 触发分子内电荷转移, 吸收光谱显著红移.

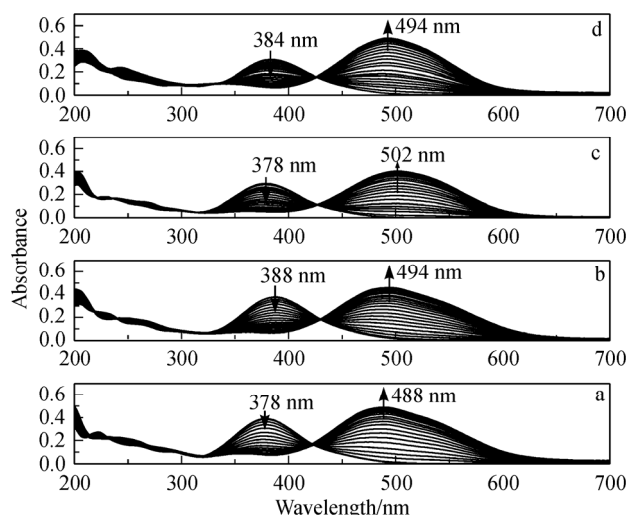


图5 乙腈中  $\text{F}^-$  存在时 **1** (a), **2** (b), **3** (c) 和 **4** (d) 的吸收光谱

Figure 5 Absorption spectra of **1** (a), **2** (b), **3** (c) and **4** (d) in acetonitrile in the presence of  $\text{F}^-$

$[\mathbf{1}\sim\mathbf{4}]=1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{F}^-]=0\sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{F}^-$  existed in its  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  salt

图6为  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  引入时受体分子的吸收光谱. 光谱变化与图5类似, 但 **1** 和 **2** 的光谱响应远不及 **3** 和 **4**. 可能的原因有: (1) 受体 **4** 分子中的 NH 可提供质子, OH 亦能提供质子, 其酸性较 **1**, **2** 和 **3** 强; (2) 受体 **2** 苯环连有推电子取代基 ( $-\text{OCH}_3$ ), 受体 **3** 苯环连有吸电子取代基 ( $-\text{Cl}$ ), 后者的电子效应影响受体分子的给质子能力:  $\mathbf{3} > \mathbf{1} > \mathbf{2}$ . 因此, 受体分子之酸性强弱顺序为:  $\mathbf{4} > \mathbf{3} > \mathbf{1} > \mathbf{2}$ . 因此 **2** 的酸性较弱, 仅能与碱性较强的  $\text{F}^-$  作用, 因而表现出对氟离子较高的光谱响应选择性.

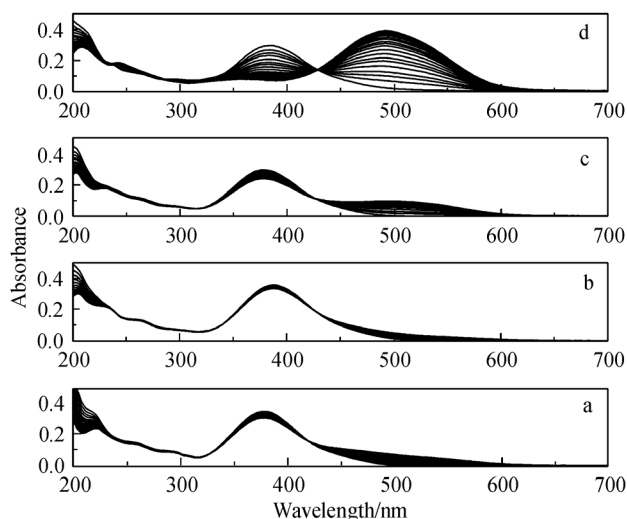


图6 乙腈中  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  存在时 **1** (a), **2** (b), **3** (c) 和 **4** (d) 的吸收光谱

Figure 6 Absorption spectra of receptor **1** (a), **2** (b), **3** (c) and **4** (d) in acetonitrile in the presence of  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

$[\mathbf{1}\sim\mathbf{4}]=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]=0\sim 7.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  existed in its  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  salt

## 2.2 阴离子识别机理探讨

### 2.2.1 相互作用本质

阴离子存在时受体分子的乙腈溶液颜色改变、吸收光谱红移, 说明受体分子与阴离子之间发生了结合作用, 吸收光谱轨迹中观察到等吸收点, 意味着受体与阴离子间形成了具有计量比的结合物.

为了解受体分子与阴离子的作用本质, 往 **2** 与  $\text{F}^-$  共存的乙腈溶液中引入少量的质子性溶剂甲醇, 发现随甲醇加入量递增, 494 nm 处阴离子结合物的吸光度减弱, 吸收光谱也逐渐恢复至未加入  $\text{F}^-$  时的光谱. 这一变化反映了阴离子与受体分子间的氢键作用本质, 因为甲醇分子可与氟离子竞争受体分子 **2** 中的氢键结合位点.

为进一步验证受体分子与氟离子间的氢键作用, 以受体 **2** 和 **4** 为例测定了  $\text{DMSO}-d_6$  中受体分子中引入  $\text{F}^-$  时的  $^1\text{H}$  NMR 谱(图7). 氟离子引入时受体 **4** 分子中 NH、OH 质子信号均有不同程度的变化: 随着氟离子浓度提高, 受体 **4** 之  $\delta$  10.00 处 OH 质子峰信号迅速消失; NH 质子峰变宽, 由  $\delta$  11.62 向高场移动到  $\delta$  11.31 并逐渐消失. 受体 **2** 的 NH 质子峰亦缓慢移向高场,  $\delta(\text{NH})$  值由 11.76→11.74→11.66, 信号减弱并逐渐消失. 上述实验现象为受体分子与氟离子间的氢键作用本质提供了直接证据.

伴随活泼质子 NMR 信号的变化, 受体分子中  $\text{HC}=\text{N}$  核磁信号向高场移动, 苯环质子信号向低场移动(图7). 这是因为受体分子与阴离子间形成配合物后, 受体分子电子云密度和分布改变之故.

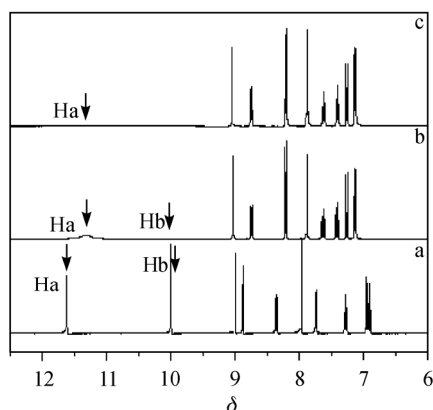


图7 DMSO- $d_6$ 中 $F^-$ 存在时4的 $^1H$  NMR波谱

Figure 7  $^1H$  NMR spectra of receptor 4 in DMSO- $d_6$  in the presence of  $F^-$

$[4] = 2 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ ;  $[F^-] = 0$  (a), 4 (b), and 6 (c)  $\text{mmol} \cdot L^{-1}$

### 2.2.2 受体-阴离子结合比和结合常数

用 Job 作图法测得受体分子与阴离子的结合比为 1 : 1 (图 8); 采用非线性拟合方法<sup>[22]</sup>得到阴离子结合常数分别为:  $1-F^-$   $(3.1 \pm 0.5) \times 10^6$ ,  $1-CH_3COO^-$   $(1.9 \pm 0.8) \times 10^5$ ;  $2-F^-$   $(1.2 \pm 0.3) \times 10^6$ ;  $3-F^-$   $(3.2 \pm 0.1) \times 10^6$ ,  $3-CH_3COO^-$   $(2.3 \pm 0.4) \times 10^5$ ;  $4-F^-$   $(3.8 \pm 0.4) \times 10^6$ ,  $4-CH_3COO^-$   $(5.6 \pm 0.3) \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot L$ . 受体与其它阴离子的结合常数太低无法拟合. 可见, 结合常数大小与阴离子碱性一致.

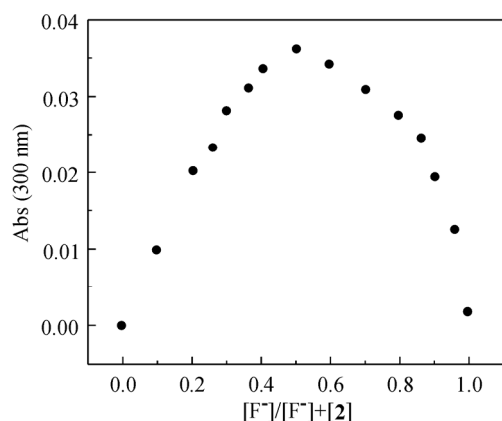


图8 受体分子2与 $F^-$ 的结合作用 Job 图

Figure 8 Job plot of 2 and  $F^-$  at a total concentration of  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  in acetonitrile

## 3 结论

合成了结构简单的阴离子受体分子 *N*-2,4-(二硝基苯)-*N'*-取代苯脲, 紫外光谱研究表明受体 2 对  $F^-$  具有高选择性的灵敏光谱响应. Job 作图法测得受体分子与阴离子结合比为 1 : 1,  $^1H$  NMR 滴定表明受体-阴离子间

藉由氢键作用形成阴离子结合物. 显色反应显示, *N*-2,4-(二硝基苯)-*N'*-苯脲为新型的阴离子生色团, 明显的颜色变化可允许阴离子如  $F^-$  的裸眼检测. 预计本文结果对于设计和发展新型的裸眼识别阴离子受体分子模型具有一定的参考意义.

## References

- de Silva, A. P.; Gunaratne, H. Q. N.; Gunnlaugsson, T.; Huxley, A. J. M.; McCoy, C. P.; Rademacher, J. T.; Rice, T. E. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515.
- James, T. D.; Samankumara, K. R. A. S.; Shinkai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 1910.
- Davis, A. P.; Warehem, R. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 2978.
- Snowden, T. S.; Anslyn, E. V. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1999**, 3, 740.
- Beer, P. D.; Gale, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 487.
- Sessler, J. L.; Davis, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 989.
- Cho, E. J.; Moon, J. W.; Ko, S. W.; Lee, K. H.; Kim, S. K.; Yoon, J.; Nam, K. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12376.
- Sessler, J. L. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 57.
- Lee, D. H.; Im, J. H.; Son, S. U.; Chung, Y. K.; Hong, J. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7752.
- Liu, L.; Tong, A.-J. *Spectrosc. Spectral Anal.* **2002**, 22, 273 (in Chinese).  
(刘磊, 童爱军, 光谱学与光谱分析, **2002**, 22, 273.)
- Shi, D.-Q.; Wang, H.-Y.; Yang, F.; Li, X.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 1713 (in Chinese).  
(史达清, 王海营, 杨芳, 李小跃, 化学学报, **2007**, 65, 1713.)
- Lee, D. H.; Lee, H. Y.; Lee, K. H.; Hong, J. I. *Chem. Commun.* **2001**, 74, 1188.
- Lee, K. H.; Lee, H. Y.; Lee, K. H.; Lee, D. H.; Hong, J. I. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 5447.
- Wu, F.-Y.; Hu, M.-H.; Tan, X.-F. *Chem. J. Chin. Univ.* **2005**, 26, 1415 (in Chinese).  
(吴芳英, 胡美华, 谭晓芳, 高等学校化学学报, **2005**, 26, 1415.)
- Liu, J.-N.; Zhang, B. *Chin. J. Anal. Chem.* **2003**, 31, 636 (in Chinese).  
(刘建宁, 张兵, 分析化学, **2003**, 31, 636.)
- Wei, T.-B.; Wang, J.; Luo, R.; Zhang, Y.-M. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, 27, 1381 (in Chinese).  
(魏太保, 王军, 罗榕, 张有明, 有机化学, **2007**, 27, 1381.)
- Ou, S.-J.; Zhang, B.-G.; Liao, H.-P.; Bai, Z. P. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2006**, 22, 817 (in Chinese).  
(区升举, 张丙广, 廖海平, 白志平, 无机化学学报, **2006**, 22, 817.)
- Nie, L.; Li, Z.; Wu, F.-Y.; Jiang, Y.-B. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 6449.

- 19 Nie, L.; Zhang, X.; Wu, F.-Y.; Jiang, Y.-B. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 369 (in Chinese).  
(聂丽, 张焯, 吴芳英, 江云宝, 化学学报, **2004**, *62*, 369.)
- 20 Nie, L.; Li, A.-F.; Jiang, Y.-B. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 564 (in Chinese).  
(聂丽, 李爱芳, 江云宝, 化学学报, **2009**, *67*, 564.)
- 21 Guo, L.; Zhang, X.; Jiang, Y.-B. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 1811 (in Chinese).  
(郭琳, 张焯, 江云宝, 化学学报, **2004**, *62*, 1811.)
- 22 Valeur, B.; Pouget, J.; Bourson, J.; Kaschke, M.; Ernsting, N. P. *Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6545.

(A0912231 Cheng, F.)